

10/510490

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	08 APR 2003
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 15 605.0

**Anmeldetag:** 09. April 2002

**Anmelder/Inhaber:** Uhde GmbH,  
Dortmund/DE

(vormals: Krupp Uhde GmbH)

**Bezeichnung:** Entstickungsverfahren

**IPC:** B 01 D 53/56

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. März 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Wallner

Beschreibung

Entstickungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung des Gehaltes von Stickoxiden aus Ab- oder Prozessgasen

Bei vielen Prozessen, wie z. B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> (zusammen bezeichnet als NO<sub>x</sub>) sowie Lachgas N<sub>2</sub>O beladenes Abgas. Während NO und NO<sub>2</sub> seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Fokus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO<sub>x</sub>-Emissionen zu beseitigen.

Zur separaten Beseitigung von N<sub>2</sub>O einerseits und NO<sub>x</sub> andererseits bestehen zahlreiche Möglichkeiten, die in zweistufigen Prozessen in geeigneter Weise kombiniert werden können.

Aus der EP-A-393,917 ist bekannt, dass Stickoxide mittels Ammoniak und ausgewählten Zeolith-Katalysatoren, aus Gasen entfernt werden können. Diese Schrift beschreibt allerdings nur die Reduktion von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak. Als Zeolithe werden die Typen USY, Beta und ZSM-20 vorgeschlagen, die große Poren und ein spezielles Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Verhältnis aufweisen.

Aus Chem. Commun. 2000, 745-6, ist bekannt, dass N<sub>2</sub>O mit Methan in der Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff und in Gegenwart eines eisenbeladenen Zeolithen vom Typ Beta (= BEA) selektiv katalytisch reduziert werden kann.

Die JP-A-09/000,884 offenbart ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an N<sub>2</sub>O und NO bei dem als Reduktionsmittel Ammoniak, Alkohole und/oder Kohlenwasserstoffe und als Katalysator Zeolith vom Typ Pentasil oder Mordenit eingesetzt werden.

5 Die JP-A-09/000,884 offenbart ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an N<sub>2</sub>O und NO bei dem als Reduktionsmittel Ammoniak, Alkohole und/oder Kohlenwasserstoffe und als Katalysator Zeolith vom Typ Pentasil oder Mordenit eingesetzt werden.

10 Ausgehend von diesem Stand der Technik wird durch die vorliegende Erfindung ein einfaches, aber äußerst wirtschaftlich arbeitendes Verfahren bereitgestellt, das bei niedrigen Betriebstemperaturen ausgezeichnete Umsätze sowohl für den NO<sub>x</sub> als auch für den N<sub>2</sub>O-Abbau liefert.

15 Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei der Reduktion von N<sub>2</sub>O aus NO<sub>x</sub>-haltigen Gasen das NO<sub>x</sub> auf den Abbau des N<sub>2</sub>O einen inhibierenden Effekt ausübt, und dass bei vollständiger Reduktion des NO<sub>x</sub> eine verbesserte Reduktion des N<sub>2</sub>O erfolgt.

20 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O in Gasen, insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:

- Zugabe von Ammoniak zu dem NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO<sub>x</sub> benötigt wird,
- Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie zur Reduktion des N<sub>2</sub>O benötigt wird,
- Einleiten des Gasgemisches in eine Vorrichtung mit mindestens einer Reaktionszone, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, vorzugsweise mit Eisen beladene Zeolithe, die aus Zwölfringen bestehende Kanäle enthalten, insbesondere mit Eisen beladene Zeolithe, deren sämtliche

30

Karäle aus Zwölfringen bestehen, ganz besonders bevorzugt mit Eisen beladene Zeolithen vom Typ BEA oder FAU, und

d) Einstellen einer Temperatur von bis zu 450°C in der Reaktionszone.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> enthaltende Gas zunächst mit Ammoniak und Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff gemischt und anschließend zum Abbau von N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> jeweils durch Reduktion bei einer Temperatur von weniger als 450°C.

Nach Merkmal a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Ammoniak in einer solchen Menge zuzusetzen, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO<sub>x</sub> benötigt wird. Unter der für die vollständige Reduktion des NO<sub>x</sub> notwendigen Menge an Ammoniak wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Ammoniak verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des NO<sub>x</sub> im Gasgemisch bis auf einen Restgehalt von kleiner als 50 ppm, vorzugsweise kleiner als 20 ppm und insbesondere kleiner als 10 ppm zu reduzieren.

Nach Merkmal b) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind der Kohlenwasserstoff, das Kohlenmonoxid und/oder der Wasserstoff in einer solchen Menge zuzusetzen, wie zur Reduktion des N<sub>2</sub>O benötigt wird. Darunter wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des N<sub>2</sub>O im Gasgemisch vollständig oder bis zur gewünschten Endkonzentration zu reduzieren.

Im allgemeinen beträgt die Temperatur in der Reaktionszone 200 bis 450°C, vorzugsweise 250 bis 450°C.

Die Minderung des Gehalts von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithen enthält.

Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung werden für das NO<sub>x</sub> Ammoniak und für das N<sub>2</sub>O Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder deren Gemische, wie z.B. Synthesegas, eingesetzt.

Besonders bevorzugt als Reduktionsmittel für N<sub>2</sub>O werden gesättigte Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, wie Methan, Ethan, Propan, Synthesegas oder LPG.

Ganz besonders bevorzugt wird Methan. Dieses wird insbesondere in Kombination mit eisenbeladenem Zeolith vom Typ BEA eingesetzt.

Die zugesetzte Menge an Ammoniak muß dabei so ausgewählt werden, wie zur vollständigen Reduktion von NO<sub>x</sub> erforderlich ist. Im Falle von Ammoniak betrifft die stöchiometrisch notwendige Menge für einen vollständigen Abbau des NO<sub>x</sub> 1,33 (8/6) molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an NO<sub>x</sub>. Es hat sich herausgestellt, dass bei steigendem Druck bzw. bei sinkenden Reaktionstemperaturen die für einen vollständigen Abbau des NO<sub>x</sub> erforderliche Menge an Ammoniak von den oben erwähnten 1,33 molaren Anteilen auf 0,9 molare Anteile sinkt. Gegebenenfalls wird ein geringer Anteil von Ammoniak auch bei der NO<sub>x</sub> Reduktion verbraucht, so dass unter Umständen für die vollständige NO<sub>x</sub> Reduktion eine entsprechend größere Menge an Ammoniak einzusetzen ist, beispielsweise bis zu 1,5 molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an NO<sub>x</sub>.

Als Katalysatoren finden die oben definierten eisenbeladene Zeolithen oder Mischungen von eisenbeladenen Zeolithen Verwendung.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit derartigen Katalysatoren bei vollständiger NO<sub>x</sub> Reduktion eine sehr effiziente N<sub>2</sub>O Reduktion vorgenommen werden kann.

Unter den vorliegenden Verfahrensbedingungen wirkt NH<sub>3</sub> hauptsächlich als Reduktionsmittel für NO<sub>x</sub> und die Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff reduzieren praktisch selektiv das im Abgas enthaltene N<sub>2</sub>O.

Die Ausführung des Katalysatorbettes ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in Form eines Röhreneraktors oder Radialkorbreaktors erfolgen. Auch die Art der Einbringung der gasförmigen Reduktionsmittel in den zu behandelnden Gasstrom ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar, solange dieses in Stromrichtung vor der Reaktionszone erfolgt. Sie kann zum Beispiel in der Eintrittsleitung vor dem Behälter für das Katalysatorbett oder unmittelbar vor dem Bett erfolgen. Die Reduktionsmittel können in Form von Gase oder auch in Form einer Flüssigkeit bzw. wässrigen Lösung eingebracht werden, die im zu behandelnden Gasstrom verdampft.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und können an sich bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel, enthalten.

In den Katalysator integriert oder nachgeschaltet oder sonstwie verbunden kann ein Katalysator zur Oxidation von eventuell nicht umgesetztem oder von partiell oxidiertem Stoff aus der Gruppe, die von einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise CH<sub>4</sub>, oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, sowie CO und H<sub>2</sub> gebildet wird, sein.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, In die durch einen Festkörper-Ionen austausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600°C kalziniert. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithen in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen

eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

5 Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. (Eisen berechnet als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

10 Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

15 Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom FAU-Typ und insbesondere vom BEA-Typ.

Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 200 bis 200.000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 5.000 bis 100.000 h<sup>-1</sup>, bezogen auf das Katalysatorenvolumen, über den Katalysator geleitet.

20 Unter dem Begriff Raumgeschwindigkeit ist dabei der Quotient aus Volumenanteilen Gasgemisch pro Stunde bezogen auf einen Volumenanteil Katalysator zu verstehen. Die Raumgeschwindigkeit kann somit über die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und/oder über die Katalysatormenge eingestellt werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 25 bar durchgeführt, wobei ein höherer Betriebsdruck den Verbrauch an Reduktionsmittel, die Nebenproduktbildung und den Schlußpf verringert.

30 Die Einspeisung des Reduktionsmittels in das zu behandelnde Gas erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%.

Im allgemeinen wird eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da höhere Wassergehalte höhere Betriebstemperaturen erforderlich machen würden. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten und ist somit dem jeweils gewählten Einzelfall anzupassen.

Auch die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> sowie von anderen deaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den N<sub>2</sub>O- und NO<sub>x</sub>-Abbau auswirken würden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet auch in Gegenwart von O<sub>2</sub>, da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren entsprechende Selektivitäten aufweisen, die bei Temperaturen <450°C eine Reaktion des gasförmigen Reduktionsmittels, wie NH<sub>3</sub>, mit O<sub>2</sub> unterdrücken.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszone zu berücksichtigen.

Die mit dem vorliegenden Verfahren bei niedrigen Betriebstemperaturen erzielbaren Umsätze für N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> liegen für NO<sub>x</sub> bei nahezu 100 % und für N<sub>2</sub>O vorzugsweise bei > 70%, insbesondere bei > 80%. Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik überlegen.

Infolge der nahezu vollständigen NO<sub>x</sub>-Reduktion wird auch ein besonders hoher Abaugrad an N<sub>2</sub>O erreicht und es wird ein überraschend geringer Verbrauch des Reduktionsmittels für N<sub>2</sub>O erreicht, was ein Vorteil der Erfindung ist.

5	Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen zum Einsatz kommen. In diesen Prozessen fallen stickoxidhaltige Prozeß- und Abgase an, die mit Hilfe des hier aufgezeigten Verfahrens kostengünstig entstickt werden können.
10	In einer Ausführungsform des erfindungsgemäß Verfahrens wird einem Stickoxide enthaltenden Gas ein Gemisch aus CH <sub>4</sub> und NH <sub>3</sub> zugemischt und beides wird zusammen in einen Reaktor, welcher einen eisenbeladenen Zeolith vom Typ BEA enthält, geleitet und dort entstickt. Das gereinigte Abgas wird in die Atmosphäre geleitet. Anstelle der vorherigen Mischung von Methan und Ammoniak können die Gase dem Stickoxide enthaltenden Gas vor dem Eintritt in den Reaktor auch getrennt zugeführt werden.
15	

1. Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:

- a) Zugabe von Ammoniak zu dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird,
- b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird,
- c) Einleiten des Gasgemisches in eine Vorrichtung mit mindestens einer Reaktionszone, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und
- d) Einstellen einer Temperatur von bis zu 450°C in der Reaktionszone.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein mit Eisen beladener Zeolith ist, der aus Zwölffringen bestehende Kanäle enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein mit Eisen beladener Zeolith ist, dessen sämtliche Kanäle aus Zwölffringen bestehen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ BEA oder FAU ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das als Reduktionsmittel für  $\text{N}_2\text{O}$  Ethan, Propan, Synthesegas oder LPG und insbesondere Methan eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das als Reduktionsmittel für  $\text{N}_2\text{O}$  Methan, Propan und/oder Synthesegas und als Katalysator ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ BEA eingesetzt werden.

Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:

- a) Zugabe von Ammoniak zu dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird,
- b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird,
- c) Einleiten des Gasgemisches in eine Vorrichtung mit mindestens einer Reaktionszone, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und
- d) Einstellen einer Temperatur von bis zu 450°C in der Reaktionszone.

Das Verfahren lässt sich insbesondere bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen einsetzen.